

Express Mail Label No.

Dated: _____

Docket No.: 09852/0200101-US0
(PATENT)

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re Patent Application of:
Atsushi Kawakami, et al.

Application No.: Not Yet Assigned

Confirmation No.:

Filed: Concurrently Herewith

Art Unit: N/A

For: PRODUCTION PROCESS FOR FE-BASED
SINTERED ALLOY VALVE SEAT

Examiner: Not Yet Assigned

CLAIM FOR PRIORITY AND SUBMISSION OF DOCUMENTS

Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

Dear Sir:

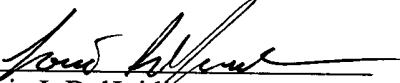
Applicant hereby claims priority under 35 U.S.C. 119 based on the following prior foreign application filed in the following foreign country on the date indicated:

<u>Country</u>	<u>Application No.</u>	<u>Date</u>
Japan	2002-289577	October 2, 2002

In support of this claim, a certified copy of the said original foreign application is filed herewith.

Dated: September 30, 2003

Respectfully submitted,

By 
Louis J. DelJudice

Registration No.: 47,522
DARBY & DARBY P.C.
P.O. Box 5257
New York, New York 10150-5257
(212) 527-7700
(212) 753-6237 (Fax)
Attorneys/Agents For Applicant

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 2 年 1 0 月 2 日
Date of Application:

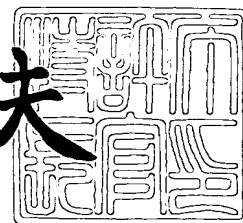
出 願 番 号 特 願 2 0 0 2 - 2 8 9 5 7 7
Application Number:
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 2 - 2 8 9 5 7 7]

出 願 人 三 菱 マ テ リ ア ル 株 式 有 限 公 司
Applicant(s):

2 0 0 3 年 9 月 1 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



出証番号 出証特 2 0 0 3 - 3 0 7 1 0 2 6

【書類名】 特許願

【整理番号】 P5976

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C22C 38/00 304
B22F 3/26
F01L 3/02

【発明者】

【住所又は居所】 新潟県新潟市小金町 3 - 1 三菱マテリアル株式会社
新潟製作所内

【氏名】 川上 淳

【発明者】

【住所又は居所】 新潟県新潟市小金町 3 - 1 三菱マテリアル株式会社
新潟製作所内

【氏名】 星野 和之

【発明者】

【住所又は居所】 新潟県新潟市小金町 3 - 1 三菱マテリアル株式会社
新潟製作所内

【氏名】 花田 久仁夫

【特許出願人】

【識別番号】 000006264

【氏名又は名称】 三菱マテリアル株式会社

【代理人】

【識別番号】 100076679

【弁理士】

【氏名又は名称】 富田 和夫

【選任した代理人】

【識別番号】 100094824

【弁理士】

【氏名又は名称】 鴨井 久太郎

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 009173

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9708620

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 高面圧付加条件下ですぐれた耐摩耗性を発揮する Fe 基焼結合金製バルブシートの製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 (a) 素地形成用原料粉末として、質量%で、

C : 0.5 ~ 1.5 %、

Ni : 0.1 ~ 3 %、

Mo : 0.5 ~ 3 %、

Co : 3 ~ 8 %、

Cr : 0.2 ~ 3 %、

を含有し、残りが Fe と不可避不純物からなる組成、および 20 ~ 50 μ m の平均粒径を有する Fe 基合金粉末、硬質分散相形成用原料粉末として、同じく質量%で、

Mo : 20 ~ 32 %、

Cr : 5 ~ 10 %、

Si : 0.5 ~ 4 %、

を含有し、残りが Co と不可避不純物からなる組成、および 20 ~ 50 μ m の平均粒径を有する Co 基合金粉末を使用し、

(b) 上記 Fe 基合金粉末に上記 Co 基合金粉末を、前記 Fe 基合金粉末との含量に占める割合で 25 ~ 35 質量%配合し、混合してなる混合粉末のプレス成形体を、真空雰囲気中で固相焼結して、前記 Co 基合金粉末における Co、Cr、および Si 成分を素地に、同時に前記 Fe 基合金粉末における Fe 成分を硬質分散相にそれぞれ拡散移動させ、もって前記硬質分散相の前記素地に対する密着性を著しく向上させ、この結果として、X線マイクロアナライザー (EPMA) を用いた測定で、質量%で、

C : 0.5 ~ 1.5 %、

Ni : 0.1 ~ 3 %、

Mo : 0.5 ~ 3 %、

Co : 13 ~ 22 %、

Cr : 1 ~ 5 %、

Si : 0.1 ~ 1 %、

を含有し、残りがFeと不可避不純物からなる組成を有するFe-C系合金の素地に、同じく質量%で、

Fe : 20 ~ 30 %、

Co : 13 ~ 22 %、

Cr : 1 ~ 5 %、

Si : 0.3 ~ 3 %、

を含有し、残りがMoと不可避不純物からなる組成、並びにFe-C系合金相とMo-C系合金相の2相混合組織を有するMo-Fe-C系合金の硬質分散相が均一に分布し、かつ10 ~ 20 %の気孔率を有するFe基焼結合金基体を形成し、

(c) 上記Fe基焼結合金基体に、銅または銅合金を溶浸する、
以上(a) ~ (c)により耐摩耗性のすぐれたFe基焼結合金製バルブシートを製造する方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

この発明は、ディーゼルエンジンやガソリンエンジンなどの内燃機関の構造部材であるバルブシートにかかり、特に高面圧付加条件下ですぐれた耐摩耗性を発揮するFe基焼結合金製バルブシート（以下、単にバルブシートという）に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

ディーゼルエンジンやガソリンエンジンなどの内燃機関のシリンダーヘッドには排気バルブおよび吸気バルブ用のバルブシートが設けられている。

従来、バルブシートとして、質量%で（以下、組成に関する%は質量%を示す）、

C : 0.7 ~ 1.4 %、

Si : 0.2 ~ 0.9 %、

Co : 15.1 ~ 26 %、

Mo : 6.1 ~ 11 %、

Cr : 2.6 ~ 4.7 %、

Ni : 0.5 ~ 1.2 %、

Nb : 0.2 ~ 0.7 %、

を含有し、残りがFeと不可避不純物からなる全体組成、

Fe基合金の素地に、Co-Mo-Cr系合金からなる硬質分散相が分布した組織、

および5 ~ 15 %の気孔率、

を有するFe基焼結合金で構成された基体に、銅または銅合金を溶浸してなるバルブシートが知られている（例えば、特許文献1参照）。

【0003】

また、上記のバルブシートが、素地形成用原料粉末として、75 ~ 107 μ mの平均粒径を有し、かつ、

C : 0.8 ~ 2.1 %、

Ni : 0.6 ~ 1.7 %、

Cr : 1.2 ~ 3.6 %、

Nb : 0.3 ~ 0.9 %、

Co : 4.3 ~ 13 %、

Mo : 1.4 ~ 4.2 %、

を含有し、残りがFeと不可避不純物からなる組成を有するFe基合金粉末、硬質分散相形成用原料粉末として、68 ~ 102 μ mの平均粒径を有し、かつ、

Mo : 20 ~ 35 %、

Cr : 5 ~ 10 %、

Si : 1 ~ 4 %、

を含有し、残りがCoと不可避不純物からなる組成を有するCo基合金粉末を用い、

上記Fe基合金粉末に上記Co基合金粉末を、前記Fe基合金粉末との含量に

占める割合で 25～35 質量% 配合し、混合してなる混合粉末のプレス成形体を、アンモニア分解ガス雰囲気中で固相焼結して、Fe 基焼結合金基体を形成し、上記 Fe 基焼結合金基体に、銅または銅合金を溶浸する、ことによって製造されることも知られている（例えば、特許文献 1 参照）。

【0004】

【特許文献 1】

特開平 11-209855 号公報

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

一方、近年の内燃機関の高出力化および大型化はめざましく、これに伴ない、燃焼ガスのガス抜けを防止する目的でバルブスプリングのバネ定数は高くなる傾向にあり、このためバルブシートのバルブ当接面にかかる着座荷重はより一段と大きくなり、このようにバルブシートは高面圧付加条件下での稼働を余儀なくされるが、上記の従来バルブシートはじめ、その他多くのバルブシートを高面圧付加条件で用いた場合、摩耗進行が急激に促進されるようになり、比較的短時間で使用寿命に至るのが現状である。

【0006】

【課題を解決するための手段】

そこで、本発明者等は、上述のような観点から、特に高面圧付加条件下での実用に際しても、すぐれた耐摩耗性を発揮するバルブシートを開発すべく研究を行った結果、

(a) 上記の従来バルブシートが高面圧付加条件下で十分な耐摩耗性を示さないのは、硬質分散相の素地に対する密着性が不十分であるために高面圧付加条件下では前記硬質分散相が前記素地から剥離し易くなり、これが原因で摩耗が促進されることに理由があること。

【0007】

(b) 上記の従来バルブシートを構成する Fe 基焼結合金基体は、上記の通り原料粉末として、いずれも 68～107 μm の平均粒径を有する素地形成用 Fe 基合金粉末と硬質分散相形成用 Co 基合金粉末を用い、アンモニア分解ガス雰囲気

製造され、この結果焼結後のFe基焼結合金基体は、そのFe基合金粉末のもつ組成と実質的に同じ組成をもち、硬質分散相形成用Co基合金粉末と実質的に同じ組成を有する霧囲気を真空霧囲気（減圧霧囲気）とすると共に、素地分散相形成用原料粉末の粒度を、平均粒径で20～50μm以上に、前記素地形成用原料粉末として、

不可避不純物からなる組成を有するFe基焼結合金粉末を用いた原料粉末として、

不可避不純物からなる組成を有するCo基合金粉末を用いた原料粉末におけるCo、Cr、およびSi成分が素地に前記Co基合金粉末のCo、Cr、およびSi成分がFe基焼結合金粉末からFe成分が拡散移動した来る、合金組成の変化が発生すること。

特に素地と硬質分散相間で合金成分が相互拡散移動したことをX線マイクロアナライザー（EPMA）を用いた測定で

Cr : 1 ~ 5 %、

Si : 0. 1 ~ 1 %、

を含有し、残りがFeと不可避不純物からなる組成を有するFe-C系合金の素地に、

Fe : 20 ~ 30 %、

Co : 13 ~ 22 %、

Cr : 1 ~ 5 %、

Si : 0. 3 ~ 3 %、

を含有し、残りがMoと不可避不純物からなる組成、並びにFe-C系合金相とMo-C系合金相の2相混合組織を有するMo-Fe-C系合金の硬質分散相が均一に分布した組織をもち、かつ10 ~ 20 %の気孔率を有するFe基焼結合金で構成されたものになり、この結果から明かな通り、上記素地と硬質分散相間の多量の合金成分の相互拡散移動によって硬質分散相の素地に対する密着性が著しく向上し、しかも素地は燃料燃焼ガス雰囲気ですぐれた高温耐食性を示し、また硬質分散相は高い高温硬さを具備した上ですぐれた高温耐食性を示すことから、バルブシートとしての高面圧付加条件適用に際してもすぐれた耐摩耗性を発揮し、さらにこれに銅または銅合金を溶浸させると熱伝導性および強度が向上すること。

以上 (a) ~ (c) に示される研究結果を得たのである。

【0009】

この発明は、上記の研究結果にもとづいてなされたものであって、

(a) 素地形成用原料粉末として、

C : 0. 5 ~ 1. 5 %、

Ni : 0. 1 ~ 3 %、

Mo : 0. 5 ~ 3 %、

Co : 3 ~ 8 %、

Cr : 0. 2 ~ 3 %、

を含有し、残りがFeと不可避不純物からなる組成、および20 ~ 50 μ mの平均粒径を有するFe基合金粉末、硬質分散相形成用原料粉末として、

Mo : 20 ~ 32 %、

Cr : 5 ~ 10 %、

Si : 0.5 ~ 4 %、

を含有し、残りがCoと不可避不純物からなる組成、および20 ~ 50 μ mの平均粒径を有するCo基合金粉末を使用し、

(b) 上記Fe基合金粉末に上記Co基合金粉末を、前記Fe基合金粉末との含量に占める割合で25 ~ 35質量%配合し、混合してなる混合粉末のプレス成形体を、真空雰囲気中で固相焼結して、前記Co基合金粉末におけるCo、Cr、およびSi成分を素地に、同時に前記Fe基合金粉末におけるFe成分を硬質分散相にそれぞれ拡散移動させ、もって前記硬質分散相の前記素地に対する密着性を著しく向上させ、この結果として、X線マイクロアナライザー (EPMA) を用いた測定で、

C : 0.5 ~ 1.5 %、

Ni : 0.1 ~ 3 %、

Mo : 0.5 ~ 3 %、

Co : 13 ~ 22 %、

Cr : 1 ~ 5 %、

Si : 0.1 ~ 1 %、

を含有し、残りがFeと不可避不純物からなる組成を有するFe-Co系合金の素地に、

Fe : 20 ~ 30 %、

Co : 13 ~ 22 %、

Cr : 1 ~ 5 %、

Si : 0.3 ~ 3 %、

を含有し、残りがMoと不可避不純物からなる組成、並びにFe-Co系合金相とMo-Co系合金相の2相混合組織を有するMo-Fe-Co系合金の硬質分散相が均一に分布し、かつ10 ~ 20 %の気孔率を有するFe基焼結合金基体を形成し、

(c) 上記Fe基焼結合金基体に、銅または銅合金を溶浸する、

以上 (a) ~ (c) により耐摩耗性のすぐれたバルブシートを製造する方法に特徴を有するものである。

【0010】

つぎに、この発明のバルブシートの製造方法において、原料粉末の組成、平均粒径、および配合割合、Fe 基焼結合金基体の組成、並びに気孔率を上記の通りに限定した理由を説明する。

(A) 素地形成用原料粉末および Fe 基焼結合金基体素地の組成

(a) C

C 成分は、焼結後も基体素地に原料粉末と同じ含有量で存在し、素地に固溶して、これを強化するほか、素地に分散する炭化物を形成して素地の耐摩耗性を向上させ、さらに硬質分散相にも含有して、これ自体の耐摩耗性を向上させる作用をもつが、その含有量が 0.5% 未満では前記作用に所望の向上効果が得られず、一方その含有量が 1.5% を越えると、相手攻撃性が急激に増大することになることから、その含有量を 0.5 ~ 1.5% と定めた。

【0011】

(b) Ni

Ni 成分も C 成分と同じく硬質分散相に拡散移動することなく、基体素地にとどまり、素地に固溶して、これを強化する作用があるが、その含有量が 0.1% 未満では前記作用に所望の効果が得られず、一方その含有量が 3% を越えると強度が低下することになることから、その含有量を 0.1 ~ 3% と定めた。

【0012】

(c) Mo

Mo 成分も C 成分および Ni 成分と同様に焼結時に硬質分散相に拡散移動することなく、基体素地にとどまり、素地に固溶すると共に、素地に分散する炭化物を形成して、素地の強度および耐摩耗性を向上させる作用があるが、その含有量が 0.5% 未満では前記作用に所望の向上効果が得られず、一方その含有量が 3% を越えると素地強度が低下することになることから、その含有量を 0.5 ~ 3% と定めた。

【0013】

(d) Co

素地形成用原料粉末中に 3～8%含有していたCo成分は、焼結後の基体素地では硬質分散相から拡散移動してきた多量のCo成分と一緒に13～22%含有するようになって、燃焼ガス雰囲気での高温耐食性を向上させるほか、前記拡散移動現象によって硬質分散相との密着性を一段と向上させ、もって高面圧付加条件下での耐摩耗性向上に寄与する作用があるが、素地形成用原料粉末中の含有量が3%未満では焼結後の基体素地中に22%以上のCoの含有はきわめて困難となり、前記作用に所望の効果が得られず、一方素地形成用原料粉末中の含有量が8%を越えると、焼結後の基体素地中のCo含有量が22%を越えて高くなり過ぎ、バルブシート自体の耐摩耗性が低下するようになることから、素地形成用原料粉末中のCo含有量を3～8%、焼結後の基体素地中のCo含有量を13～22%と定めた。

【0014】

(e) Cr

Cr成分は、素地形成用原料粉末中に0.2～3%含有し、焼結後の基体素地には拡散移動によって1～5%含有するようになるが、素地形成用原料粉末中のCr含有量が0.2%未満では、焼結後の基体素地中のCr含有量が1%未満となってしまう、素地の固溶強化および炭化物形成による耐摩耗性向上が不十分となり、一方素地形成用原料粉末中のCr含有量が3%を越えると、焼結後の基体素地中のCr含有量も5%を越えて高くなってしまい、高面圧付加条件下での実用に際して、相手攻撃性が急激に増大するようになることから、素地形成用原料粉末中のCr含有量を0.2～3%、焼結後の基体素地中のCr含有量を1～5%と定めた。

【0015】

(f) Si

基体素地中に含有するSi成分は、焼結時に硬質分散相より拡散移動したものであり、このSi成分の素地基体中への拡散移動によって硬質分散相からのCo成分の拡散移動が促進されるようになり、この結果基体素地に対する硬質分散相の密着性が著しく向上したものになるが、その含有量が0.1%未満では前記硬

質分散相形成用原料粉末中の S i 含有量とも関連するが、C o 成分の基体素地中への十分な拡散移動を図ることができず、一方その含有量が 1 % を越えると強度が低下するようになることから、その含有量を 0.1 ~ 1 % と定めた。

【0016】

(B) 硬質分散相形成用原料粉末および基体硬質分散相の組成

(a) M o

硬質分散相形成用原料粉末中の M o 成分は、焼結後の基体硬質分散相で、これの 2 相混合相の構成相である硬質の M o - C o 系合金相を形成して、耐摩耗性を向上させる作用があるが、その含有量が 20 % 未満では同じく構成相である F e - C o 系合金相の割合が多くなり過ぎて、所望のすぐれた耐摩耗性を確保することができず、一方その含有量が 32 % を越えると焼結性が低下し、バルブシートに所望の強度を確保することができなくなることから、硬質分散相形成用原料粉末中の M o 含有量を 20 ~ 32 % と定めた。

【0017】

(b) C r

C r 成分は、硬質分散相形成用原料粉末中に 5 ~ 10 % 含有し、これの一部が焼結時に基体素地に拡散移動して 1 ~ 5 % 含有するようになるが、硬質分散相形成用原料粉末中の C r 含有量が 5 % 未満では、焼結後の基体素地中に 1 % 以上の C r を含有させることができず、この場合上記の通り、素地の固溶強化および炭化物形成による耐摩耗性向上効果が不十分となり、一方硬質分散相形成用原料粉末中の C r 含有量が 10 % を越えると基体素地中の C r 含有量が 5 % を越えて高くなってしまい、高面圧付加条件下での実用に際して、相手攻撃性が急激に増大するようになることから、硬質分散相形成用原料粉末中の C r 含有量を 5 ~ 10 % とし、焼結後の基体素地中の C r 含有量が 1 ~ 5 % となる、この場合硬質分散相における C r 含有量も 1 ~ 5 % となるように定めた。

【0018】

(c) F e

基体硬質分散相中の F e 成分は、素地形成用原料粉末からの焼結時の拡散移動により含有するものであり、基体硬質分散相で、これの 2 相混合相の構成相であ

る高靱性のFe-C系合金相を形成して、高面圧付加条件下での硬質Mo-C系合金相による相手攻撃性を緩和する作用があるが、その含有量が20%未満では前記Mo-C系合金相の割合が多くなり過ぎて、所望の相手攻撃性緩和効果を確保することができず、一方その含有量が30%を越えると基体硬質分散相の硬さが低下し、バルブシートの耐摩耗性低下の原因となることから、基体硬質分散相中のFe含有量を20～30%と定めた。

【0019】

(d) Co

硬質分散相形成用原料粉末中のCo成分は、焼結後の基体硬質分散相で、これの2相混合相の構成相である硬質のMo-C系合金相および高靱性のFe-C系合金相を形成して、耐摩耗性を向上させ、かつ相手攻撃性を緩和する効果を発揮するが、その含有量が13%未満では前記Fe-C系合金相およびFe-C系合金相の2相混合組織を有するMo-Fe-C系合金相の強度が低下し、バルブシートに所望のすぐれた耐摩耗性を確保することができなくなり、一方その含有量が22%を越えると素地硬質分散相自体の硬さが低下し、この場合もバルブシートに所望のすぐれた耐摩耗性を確保することができなくなることから、基体硬質分散相のCo含有量を13～22%と定めた。

【0020】

(e) Si

硬質分散相形成用原料粉末中のSi成分には、上記の通りSi自体も拡散移動して、これのCoおよびCr成分の焼結時の基体素地への拡散移動を促進して、基体素地に対する硬質分散相の密着性を著しく向上させる作用があるが、その含有量が0.5%未満では、CoおよびCr成分の基体素地中への拡散移動が不十分となって、硬質分散相と素地の間にすぐれた密着性を確保することができず、一方その含有量が4%を越えると、基体素地中に含有するSi成分が1%を越えて高くなり、基体素地強度が低下するようになることから、硬質分散相形成用原料粉末中の含有量を0.5～4%（この結果として焼結後の基体硬質分散相のSi含有量は0.3～3%となる）と定めた。

【0021】

(B) 原料粉末

(a) 平均粒径

素地形成用原料粉末および硬質分散相形成用原料粉末の平均粒径が $20\mu\text{m}$ 未満でも、また $50\mu\text{m}$ を越えた平均粒径になっても硬質分散相形成用原料粉末から基体素地への C o 成分の拡散移動が困難になり、これに伴って素地形成用原料粉末から硬質分散相への F e 成分の相互拡散移動も満足に行われず、この結果焼結後の基体素地に対する硬質分散相の密着性が不十分となり、特に高面圧付加条件下では摩耗進行が著しく進行するようになることから、前記両原料粉末の平均粒径を $20\sim 50\mu\text{m}$ と定めた。

【0022】

(b) 硬質分散相形成用原料粉末の配合割合

その配合割合が 25 質量積% 未満では所望の耐摩耗性を確保することができず、一方その配合割合が 35 質量% を越えると相手攻撃性が急激に増大するばかりでなく、強度も低下するようになることから、その配合割合を素地形成用原料粉末との含量に占める割合で $25\sim 35$ 質量% と定めた。

【0023】

(C) F e 基焼結合金基体の気孔率

5% 未満の気孔率では銅および銅合金の溶浸が不均一になって、これら溶浸による効果を十分に発揮させることができず、一方気孔率が 15% を越えると強度および耐摩耗性の低下が避けられないことから、気孔率を $5\sim 15\%$ と定めた。

【0024】

【発明の実施の形態】

つぎに、この発明のバルブシートの製造方法を実施例により具体的に説明する。

まず、それぞれ表 1、2 に示される平均粒径および成分組成をもった素地形成用原料粉末 M-1 ~ M-11、および硬質分散相形成用原料粉末 H-1 ~ H-7 を用意し、これら原料粉末を表 3 に示される組合せで、かつ同じく表 3 に示される割合に配合し、ステアリン酸亜鉛：1% を加えてミキサーにて 30 分間混合し、この混合粉末を $600\sim 800\text{MPa}$ の範囲内の所定の圧力で圧粉体にプレス

成形し、この圧粉体を 500℃に 30 分間保持して脱脂し、100Pa 以下の真空雰囲気中、1130～1250℃の範囲内の所定温度に 1 時間保持の条件で焼結して、Fe 基焼結合金基体を製造し、この時点で前記 Fe 基焼結合金基体の素地および硬質分散相の成分組成を X 線マイクロアナライザーを用いて測定し、さらに気孔率も測定すると共に、光学顕微鏡にて組織も観察し、ついで前記 Fe 基焼結合金基体に、メタン変性ガス雰囲気中、1100℃に 15 分保持の条件で銅溶浸処理を施すことにより本発明法 1～11 を実施し、いずれも外径：42mm×最小内径：34.5mm×厚さ：6.5mm の寸法をもったバルブシート（以下、本発明法 1～11 のそれぞれに対応して製造されたバルブシートを本発明バルブシート 1～11 という）をそれぞれ製造した。

上記の本発明バルブシート 1～11 を構成するそれぞれの Fe 基焼結合金基体についての測定結果を表 4 に示した。また、いずれの Fe 基焼結合金基体も微細な炭化物が分散分布したオーステナイトの素地に、Fe-C 系合金相と Mo-C 系合金相の 2 相混合組織を有する Mo-Fe-C 系合金の硬質分散相が均一に分布した組織を示した。

【0025】

また、比較の目的で、それぞれ表 5、6 に示される平均粒径および成分組成（成分組成は上記の原料粉末 M-1～M-11 および H-1～H-7 と同じ）をもった素地形成用原料粉末 m-1～m-11、および硬質分散相形成用原料粉末 h-1～h-7 を用い、表 7 に示される組合せで、かつ割合で配合し、焼結雰囲気をアンモニア分解ガス雰囲気とする以外は本発明法 1～11 のそれぞれの条件と対応して同じくした条件で比較法 1～11 を行ない、バルブシート（以下、比較法 1～11 のそれぞれに対応して製造されたバルブシートを比較バルブシート 1～11 という）をそれぞれ製造した。

この結果得られた比較バルブシート 1～11 を構成するそれぞれの Fe 基焼結合金基体について、これを構成する基体および硬質分散相の成分組成および気孔率の測定結果を表 8 に示した。また、いずれの Fe 基焼結合金基体も微細な炭化物が分散分布したフェライトの素地に、単一相の Co-Mo-Cr 系合金の硬質分散相が均一に分布した組織を示した。

【 0 0 2 6 】

つぎに、この結果得られた各種のバルブシートについて、これを排気量：8 0
0 0 c c のディーゼルエンジンに組み込み、
バルブの材質：ステライト、
シリンダー内圧力：1 7 . 6 M P a、
バルブスプリング荷重：6 0 0 M P a、
エンジン回転数：3 0 0 0 r . p . m .、
運転時間：5 0 0 時間、
運転条件：エンジン回転数一定で 5 0 0 時間、
の高面圧付加条件で実機試験を行ない、バルブシートの最大摩耗深さと相手材で
あるバルブの最大摩耗深さを測定した。これらの測定結果を表 9 に示した。

【 0 0 2 7 】

【表 1】

種 別	平均粒径 (μm)	成 分 組 成 (質量%)					
		C	Ni	Mo	Co	Cr	Fe+ 不純物
M-1	35.2	0.53	1.56	1.65	5.49	1.63	残り
M-2	28.6	0.98	1.49	1.71	5.51	1.57	残り
M-3	42.7	1.47	1.55	1.68	5.60	1.60	残り
M-4	49.5	1.04	0.12	1.65	5.64	1.58	残り
M-5	20.8	1.01	2.96	1.59	5.59	1.61	残り
M-6	33.8	0.99	1.58	0.51	5.71	1.57	残り
M-7	29.4	1.03	1.49	2.97	5.65	1.64	残り
M-8	37.1	0.97	1.53	1.50	3.10	1.62	残り
M-9	40.9	0.95	1.56	1.56	7.95	1.55	残り
M-10	31.3	1.07	1.49	1.66	5.66	0.23	残り
M-11	45.1	1.02	1.60	1.63	5.58	2.98	残り
素地形成用原料粉末							

【0028】

【表 2】

種 別		平均粒径 (μm)	成分組成(質量%)			
			Mo	Cr	Si	Co+ 不純物
硬質分散相形成用原料粉末	H-1	28.5	20.3	7.53	2.23	残り
	H-2	42.3	26.1	7.49	2.28	残り
	H-3	39.7	31.7	7.37	2.26	残り
	H-4	49.2	25.9	5.08	2.21	残り
	H-5	33.8	25.6	9.87	2.27	残り
	H-6	20.5	26.0	7.55	0.52	残り
	H-7	35.4	25.6	7.46	3.94	残り

【0029】

【表 3】

種 別		組み合わせ		硬質分散相形成用原料粉末の配合割合 (質量%)
		素地形成用原料粉末記号	硬質分散相形成用原料粉末記号	
本発明法	1	M-1	H-1	25
	2	M-2	H-2	35
	3	M-3	H-3	30
	4	M-4	H-4	28
	5	M-5	H-5	32
	6	M-6	H-6	26
	7	M-7	H-7	28
	8	M-8	H-1	34
	9	M-9	H-2	31
	10	M-10	H-3	29
	11	M-11	H-4	33

【0030】

【表 4】

F e 基 焼 結 合 金 基 体													
種 別	素地の成分組成(質量%)							硬質分散相の成分組成(質量%)					気孔率 (%)
	C	Ni	Mo	Co	Cr	Si	Fe+ 不純物	Fe	Co	Cr	Si	Mo+ 不純物	
1	0.50	1.38	1.92	17.46	2.64	0.52	残り	26.23	17.46	2.64	0.98	残り(50.38)	15.8
2	0.95	1.26	2.03	18.52	2.47	0.63	残り	29.41	18.52	2.47	1.02	残り(48.85)	14.2
3	1.46	1.38	2.01	17.83	2.55	0.48	残り	22.56	17.83	2.55	1.13	残り(54.13)	16.5
4	0.98	0.11	1.95	17.96	2.58	0.51	残り	23.42	17.96	2.58	0.97	残り(53.62)	15.3
5	0.95	2.89	1.89	18.13	2.43	0.55	残り	26.34	18.13	2.43	1.24	残り(50.04)	17.7
6	0.93	1.35	0.61	17.40	2.33	0.11	残り	25.11	17.40	2.33	0.32	残り(53.28)	13.1
7	0.97	1.33	2.99	18.24	2.67	0.98	残り	25.75	18.24	2.67	2.87	残り(48.71)	19.0
8	0.91	1.34	1.82	13.12	2.51	0.43	残り	24.65	13.12	2.51	1.33	残り(55.96)	10.8
9	0.89	1.37	1.90	21.85	2.52	0.62	残り	26.92	21.85	2.52	0.86	残り(45.57)	18.6
10	1.00	1.29	1.94	18.21	1.03	0.50	残り	20.38	18.21	1.03	1.05	残り(56.30)	13.2
11	0.96	1.42	1.93	17.95	4.94	0.47	残り	24.59	17.95	4.84	0.90	残り(51.25)	12.9
本 発 明 法 (本 発 明 バ ル ブ シ ー ト)													

【0031】

【表 5】

種 別	平均粒径 (μm)	成 分 組 成 (質量%)				
		C	Ni	Mo	Co	Cr
m-1	78	素地形成用原料粉末M-1に同じ				
m-2	83	素地形成用原料粉末M-2に同じ				
m-3	78	素地形成用原料粉末M-3に同じ				
m-4	105	素地形成用原料粉末M-4に同じ				
m-5	86	素地形成用原料粉末M-5に同じ				
m-6	83	素地形成用原料粉末M-6に同じ				
m-7	75	素地形成用原料粉末M-7に同じ				
m-8	98	素地形成用原料粉末M-8に同じ				
m-9	99	素地形成用原料粉末M-9に同じ				
m-10	83	素地形成用原料粉末M-10に同じ				
m-11	75	素地形成用原料粉末M-11に同じ				

【0032】

【表 6】

種 別		平均粒径 (μm)	成分組成(質量%)			
			Mo	Cr	Si	Co+ 不純物
硬質分散相形成用原料粉末	h-1	68	硬質分散相形成用原料粉末H-1に同じ			
	h-2	77	硬質分散相形成用原料粉末H-2に同じ			
	h-3	102	硬質分散相形成用原料粉末H-3に同じ			
	h-4	84	硬質分散相形成用原料粉末H-4に同じ			
	h-5	76	硬質分散相形成用原料粉末H-5に同じ			
	h-6	93	硬質分散相形成用原料粉末H-6に同じ			
	h-7	94	硬質分散相形成用原料粉末H-7に同じ			

【0 0 3 3】

【表 7】

種 別		組み合わせ		硬質分散相 形成用原料 粉末の配合 割合 (質量%)
		素地形成用 原料粉末 記号	硬質分散相 形成用原料 粉末記号	
比 較 明 法	1	m-1	h-1	25
	2	m-2	h-2	35
	3	m-3	h-3	30
	4	m-4	h-4	28
	5	m-5	h-5	32
	6	m-6	h-6	26
	7	m-7	h-7	28
	8	m-8	h-1	34
	9	m-9	h-2	31
	10	m-10	h-3	29
	11	m-11	h-4	33

【0034】

【表 8】

種 別		F e 基 焼 結 合 金 基 体														
		素地の成分組成(質量%)								硬質分散相の成分組成(質量%)						気孔率 (%)
		C	Ni	Mo	Co	Cr	Si	Fe+	不純物	Fe	Co	Cr	Si	Mo+	不純物	
比較法 (比較バルブシート)		1	0.48	1.35	1.90	6.38	2.03	0.25	残り	5.24	42.64	4.24	1.42	残り(44.54)	16.1	
		2	0.96	1.30	2.08	6.52	1.88	0.28	残り	6.43	44.25	5.37	1.27	残り(40.65)	14.0	
		3	1.45	1.42	1.98	6.80	1.95	0.22	残り	3.26	43.62	4.38	1.45	残り(45.91)	16.3	
		4	0.99	0.12	1.92	6.72	1.92	0.30	残り	4.33	41.38	3.96	1.38	残り(46.32)	15.2	
		5	0.97	2.91	1.86	6.43	1.86	0.24	残り	5.78	43.72	7.52	1.62	残り(39.83)	17.5	
		6	0.93	1.37	0.54	6.95	1.95	0.04	残り	4.21	42.50	4.34	0.59	残り(46.28)	13.4	
		7	0.98	1.34	2.95	6.58	2.11	0.49	残り	5.54	43.82	4.71	3.18	残り(36.74)	19.2	
		8	0.92	1.36	1.80	4.25	1.93	0.21	残り	4.62	37.15	3.88	1.42	残り(50.67)	10.7	
		9	0.91	1.39	1.85	9.62	1.74	0.32	残り	6.85	45.70	4.66	1.30	残り(39.96)	18.2	
		10	1.02	1.33	1.89	6.77	0.86	0.22	残り	2.06	41.54	4.78	1.43	残り(48.18)	13.6	
		11	0.97	1.45	1.90	6.23	3.57	0.25	残り	4.95	40.59	3.23	1.56	残り(47.75)	12.7	

【0035】

【表 9】

種 別		最大摩 耗深さ (μm)	バルブの最 大摩耗深さ (μm)	種 別		最大摩 耗深さ (μm)	バルブの最 大摩耗深さ (μm)
本 発 明 バ ル ブ シ ー ト	1	24	16	比 較 バ ル ブ シ ー ト	1	76	53
	2	38	17		2	85	61
	3	12	8		3	127	44
	4	15	7		4	98	65
	5	30	12		5	154	97
	6	26	21		6	115	74
	7	11	9		7	110	38
	8	21	18		8	88	29
	9	28	13		9	72	50
	10	32	11		10	105	72
	11	17	24		11	134	86

【0036】

【発明の効果】

表 9 に示される結果から、本発明法 1 ～ 11 で製造された本発明バルブシート 1 ～ 11 は、表 4 に示される通り、焼結時における硬質分散相形成用原料粉末からの C o、C r、および S i 成分の素地への拡散移動、並びに前記 C o、C r、および S i 成分の素地への拡散移動跡への素地形成用原料粉末を構成する F e 成分の拡散移動によって、硬質分散相の素地に対する密着性はきわめて強固なものとなるので、いずれも高面圧付加条件下ですぐれた耐摩耗性を示し、さらに前記硬質分散相のもつ 2 相混合組織によって相手攻撃性の小さいものとなることから、相手材であるバルブの摩耗も小さなものとなるのに対して、比較法 1 ～ 11 で製造された比較バルブシート 1 ～ 11 においては、表 8 に示される通り、これを構成する F e 基焼結合金基体における素地と硬質分散相の成分組成に焼結前と焼結後で殆ど変化が見られず、これは焼結時に素地形成用原料粉末と硬質分散相形成用原料粉末との間で構成成分の拡散移動が実質的に起らなかったことを示すも

のであり、この結果素地に対する硬質分散相の密着性が相対的に低いものとなるので、いずれも高面圧付加条件下では摩耗進行が速くなり、さらに前記硬質分散相がきわめて硬質であることから、相手攻撃性も大きなものとなることが明らかである。

上述のように、この発明の方法によれば、特に高面圧付加条件下での実用の際して、低い相手攻撃性で、すぐれた耐摩耗性を発揮するバルブシートを製造することができ、内燃機関の大型化および高出力化に十分満足に寄与することができるものである。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 耐摩耗性のすぐれたバルブシートを製造する方法を提供する。

【解決手段】 バルブシートを、(a) 素地形成用原料粉末として、20～50 μm の平均粒径を有する Fe 基合金粉末、硬質分散相形成用原料粉末として、20～50 μm の平均粒径を有する Co 基合金粉末を使用し、(b) 前記 Fe 基合金粉末に前記 Co 基合金粉末を、前記 Fe 基合金粉末との含量に占める割合で 25～35 質量% 配合し、混合してなる混合粉末のプレス成形体を、真空雰囲気中で固相焼結して、前記 Co 基合金粉末における Co、Cr、および Si 成分を素地に、同時に前記 Fe 基合金粉末における Fe 成分を硬質分散相にそれぞれ拡散移動させ、もって前記硬質分散相の前記素地に対する密着性を著しく向上させ、この結果として、Fe-Co 系合金の素地に、Fe-Co 系合金相と Mo-Co 系合金相の 2 相混合組織を有する Mo-Fe-Co 系合金の硬質分散相が均一に分布し、かつ 10～20% の気孔率を有する Fe 基焼結合金基体を形成し、(c) 前記 Fe 基焼結合金基体に、銅または銅合金を溶浸する、ことにより製造する。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2 0 0 2 - 2 8 9 5 7 7
受付番号	5 0 2 0 1 4 8 1 6 8 5
書類名	特許願
担当官	第五担当上席 0 0 9 4
作成日	平成 1 4 年 1 0 月 3 日

< 認定情報・付加情報 >

【提出日】 平成14年10月 2日

次頁無

特願 2 0 0 2 - 2 8 9 5 7 7

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [0 0 0 0 0 6 2 6 4]

1 . 変更年月日 1 9 9 0 年 1 2 月 1 1 日

[変更理由] 名称変更

住所変更

住 所 東京都千代田区大手町 1 丁目 6 番 1 号

氏 名 三菱マテリアル株式会社

2 . 変更年月日 1 9 9 2 年 4 月 1 0 日

[変更理由] 住所変更

住 所 東京都千代田区大手町 1 丁目 5 番 1 号

氏 名 三菱マテリアル株式会社